

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-338478

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

C23F 4/00

C23G 5/00

H01L 21/304

(21)Application number : 05-152381

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 23.06.1993

(72)Inventor : KIKUCHI JUN
FUJIMURA SHUZO
IGA MASAO

(30)Priority

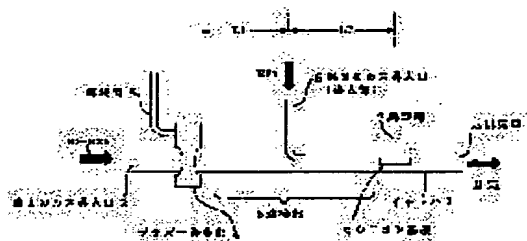
Priority number : 05 74076 Priority date : 31.03.1993 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING APPARATUS AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hydrogen plasma down flow processing apparatus with reduced processing time by eliminating a natural oxidizing film on a silicon substrate concerning the hydrogen plasma down flow processing apparatus that does a hydrogen termination process.

CONSTITUTION: A plasma generating part 4 introduces a hydrogen-containing gas and activates it. A processing part 7 is provided downstream of the plasma generating part 4 to etch a work piece on a substrate 9 by exposing it to reactant gas activated by the plasma generating part 4. An introductory part 6 of a fluorine nitride or a fluorine containing gas is provided downstream of the plasma generating part 4.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	2804700
[Date of registration]	17.07.1998
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-338478

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	F			
	N			
C 2 3 F 4/00	E	8414-4K		
C 2 3 G 5/00		9352-4K		
H 0 1 L 21/304	3 4 1 D			

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-152381

(22) 出願日 平成5年(1993)6月23日

(31) 優先権主張番号 特願平5-74076

(32) 優先日 平5(1993)3月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 菊地 純

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 藤村 修三

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 伊賀 雅夫

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

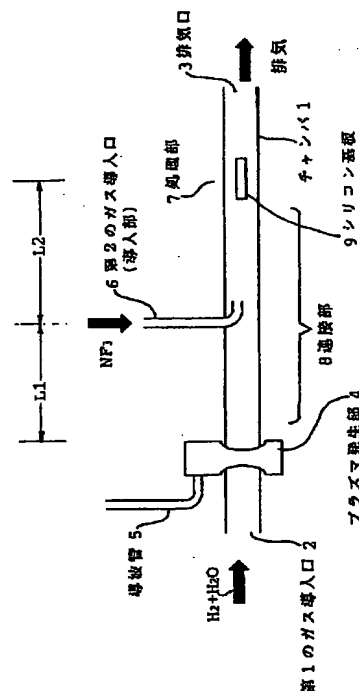
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造装置及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン基板上の自然酸化膜を除去し、更に水素終端処理をする水素プラズマダウンフロー処理装置に関し、処理時間の短縮が図れる水素プラズマダウンフロー処理装置の提供する。

【構成】 水素含有ガスを導入して該水素含有ガスを活性化するプラズマ発生部4と、該プラズマ発生部4の下流に設けられ、前記プラズマ発生部4で活性化された反応ガスに基板9上の被処理物10を曝して該被処理物10をエッチングする処理部7と、前記プラズマ発生部4の下流に設けられてフッ化窒素ガス又はフッ化窒素含有ガスのガス導入部6とを含む。

本発明の実施例の半導体装置の製造装置の構成図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素含有ガスを導入して該水素含有ガスを活性化するプラズマ発生部(4)と、前記プラズマ発生部(4)の下流に設けられ、前記プラズマ発生部(4)で活性化された反応ガスに基板(9)上の被処理物(10)を曝して処理する処理部(7)と、前記プラズマ発生部(4)よりも下流に設けられてフッ化窒素ガス又はフッ化窒素含有ガスを導入するガス導入部(6)とを有することを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項2】 前記ガス導入部(6)は、前記プラズマ発生部(4)から発生したプラズマ状態のガスが存在する領域の外にあることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造装置。

【請求項3】 前記処理部には、前記被処理物(10)の除去後に前記基板(9)を加熱する加熱手段(12)が設けられていることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造装置。

【請求項4】 プラズマ発生領域で水素含有ガスをプラズマ化して活性化ガスを発生させ、前記プラズマ発生領域よりもガス下流であってプラズマ状態のガスが存在しない領域で前記活性化ガスにフッ化窒素ガス又はフッ化窒素含有ガスを添加し、前記フッ化窒素ガス又は前記フッ化窒素含有ガスが添加された前記活性化ガスの雰囲気中に基板上の被処理物を曝して処理する水素プラズマダウンフロー処理工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記基板上の前記被処理物はシリコン基板上のシリコン酸化膜であり、かつ前記水素含有ガスは水素と水蒸気の混合ガス、又は少なくとも酸素原子を含む分子と水素の混合ガスのいずれかであり、前記基板上の前記被処理物の前記処理は前記シリコン基板上の自然酸化膜を除去する処理であることを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 水素を前記プラズマ発生領域に導入した後に、前記フッ化窒素ガス又は前記フッ化窒素含有ガスを前記プラズマ発生領域の下流に供給し、つぎに、少なくとも酸素原子を含む分子を該水素に加えて前記プラズマ発生領域に導入するとともに、前記基板上の前記被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後は、少なくとも酸素原子を含む分子を他のガスよりも早く停止させることを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記基板上の前記被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後に、前記基板を100℃以上で加熱することを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記加熱は、酸化性のないガス雰囲気中に前記被処理物を入れて行うことを特徴とする請求項7

記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 前記基板上の被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後に、前記基板を水洗することを特徴とする請求項4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】 前記基板を水洗する水は、溶存酸素の低減処理が行われた純水であることを特徴とする請求項9記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】(目次)

- ・産業上の利用分野
- ・従来の技術
- ・発明が解決しようとする課題
- ・課題を解決するための手段
- ・作用
- ・実施例

(1) 本発明の実施例に係る自然酸化膜の除去装置(図1)

(2) 本発明の実施例に係る自然酸化膜の除去方法

(i) 自然酸化膜の除去及び水素終端処理(図2)

(ii) 比較例(図3)

(iii) 調査実験(図4, 図5)

(3) 本発明の実施例に係る自然酸化膜除去後の基板の処理方法

(A) 加熱による方法(図6, 図7, 図8(a))

(B) 水洗による方法(図7, 図8(b), 図9)

・発明の効果

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、水素プラズマダウンフロー処理装置及び水素プラズマダウンフロー処理方法に関し、更に詳しく言えば、シリコン基板上の自然酸化膜を除去し、更に水素終端処理をする水素プラズマダウンフロー処理装置及び水素プラズマダウンフロー処理方法に関する。

【0003】

【従来の技術】従来、自然酸化膜を除去する処理、または水素終端処理をする方法としては、希釈弗酸を用いたウェット処理方法(参照資料: G. S. Higashi et al., J. Appl. Phys., 56, 656, 1990)や水素プラズマを用いたドライ処理方法(A. Kishimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., 29, 2273, 1990)、水素原子(水素ラジカル)を用いたドライ処理方法(T. Takahagi et al., J. Appl. Phys., 68, 2187, 1990)などが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記方法のうち、希釈弗酸を用いたウェット処理方法では、シリコンの(111)面に対しては安定な表面が得られるが、(100)面に対しては安定性が無い。また、ウェット処理であるため、被処理面にフッ素が残る場合がある。なお、上記処理はウェット処理であるため、上記処理後、連続して成膜等のドライ処理を行う場合には、ウェット処理装置

とドライ処理装置との接続が困難な場合があり、好ましくは、処理装置間の接続性の良いことが望ましい。

【0005】更に、水素プラズマを用いたドライ処理方法では、イオンや電子等の高エネルギー粒子がシリコン基板の被処理面に衝突し、ダメージを与える恐れがある。また、水素原子（水素ラジカル）を用いたドライ処理方法では、これらの問題は無いが、処理速度が遅く、上記の文献によれば、時間オーダの処理時間を要し、実用的でない。

【0006】本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みて創作されたものであり、処理時間の短縮が図れる水素プラズマ処理装置及び水素プラズマ処理方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1に、水素含有ガスを導入して該水素含有ガスを活性化するプラズマ発生部4と、前記プラズマ発生部4の下流に設けられ、前記プラズマ発生部4で活性化された反応ガスに基板9上の被処理物10を曝して処理する処理部7と、前記プラズマ発生部4よりも下流に設けられてフッ化窒素ガス又はフッ化窒素含有ガスを導入するガス導入部6とを有することを特徴とする半導体装置の製造装置によって達成され、第2に、前記ガス導入部6は、前記プラズマ発生部4から発生したプラズマ状態のガスが存在する領域の外にあることを特徴とする第1の発明に記載の半導体装置の製造装置によって達成され、第3に、前記処理部には、前記被処理物10の除去後に前記基板9を加熱する加熱手段12が設けられていることを特徴とする第1の発明に記載の半導体装置の製造装置によって達成され、第4に、プラズマ発生領域で水素含有ガスをプラズマ化して活性化ガスを発生させ、前記プラズマ発生領域よりもガス下流であってプラズマ状態のガスが存在しない領域で前記活性化ガスにフッ化窒素ガス又はフッ化窒素含有ガスを添加し、前記フッ化窒素ガス又は前記フッ化窒素含有ガスが添加された前記活性化ガスの雰囲気中に基板9上の被処理物を曝して処理する水素プラズマダウンフロー処理工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法によって達成され、第5に、前記基板9上の前記被処理物はシリコン基板9上のシリコン酸化膜であり、かつ前記水素含有ガスは水素と水蒸気の混合ガス又は少なくとも酸素原子を含む分子と水素の混合ガスのいずれかであり、前記基板9上の前記被処理物の前記処理は前記シリコン基板9上の自然酸化膜を除去する処理であることを特徴とする第4の発明に記載の半導体装置の製造方法によって達成され、第6に、水素を前記プラズマ発生領域に導入した後に、前記フッ化窒素ガス又は前記フッ化窒素含有ガスを前記プラズマ発生領域の下流に供給し、つぎに、少なくとも酸素原子を含む分子を該水素に加えて前記プラズマ発生領域に導入するとともに、前記基板9上の前記被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後に

は、少なくとも酸素原子を含む分子を他のガスよりも早く停止させることを特徴とする第4の発明に記載の半導体装置の製造方法によって達成され、第7に、前記基板9上の被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後に、前記基板9を100℃以上に加熱することを特徴とする第4の発明に記載の半導体装置の製造方法によって達成され、第8に、前記加熱は、前記被処理物を不活性ガス雰囲気中に入れて行うことを特徴とする請求項7記載の半導体装置の製造方法。

【0008】第9に、前記基板9上の被処理物を水素プラズマダウンフロー処理した後に、前記基板9を水洗することを特徴とする第4の発明に記載の半導体装置の製造方法によって達成され、第10に、前記基板9を水洗する水は、溶存酸素の低減処理が行われた純水であることを特徴とする第9の発明に記載の半導体装置の製造方法によって達成される。

【0009】

【作 用】本発明の半導体装置の製造装置は、プラズマ発生部4の下流にフッ化窒素（ NF_3 ）ガス又は NF_3 含有ガスのガス導入部6を有している。そのガス導入部6は、プラズマ発生部4から発生したプラズマ状態のガスが存在する領域の外にあるので、プラズマ処理されない NF_3 ガス又は NF_3 含有ガスが活性化ガスに添加され、被処理物を処理することになる。

【0010】本発明の半導体装置の製造方法においては、水素含有ガス、例えば水素+水蒸気、又は水素+酸素の混合ガスの活性化ガスに NF_3 ガス又は NF_3 含有ガスを添加して基板9上の被処理物を処理している。これを、例えばシリコン基板9上の自然酸化膜を除去する処理に適用すると、 NF_3 ガス又は NF_3 含有ガスを添加しない従来に比べて、処理時間が短縮されることが実験により確かめられた。

【0011】また、プラズマ発生領域のガス下流であってプラズマ状態のガスが存在しない領域で、流れてきた活性化ガスに NF_3 ガス又は NF_3 含有ガスを添加して基板9上の被処理物を処理している。従って、被処理物を処理する反応ガスに高エネルギー粒子が含まれず、基板にダメージを与えない。更に、特に、水素+水蒸気、又は水素+酸素の混合ガスをを用いた水素プラズマダウンフロー処理後に、最初に水蒸気又は酸素を停止しているのので、取り出す直前の基板表面には酸化性ガスが存在しない。従って、水素プラズマダウンフロー処理済みの基板の表面が再酸化するおそれなくなる。

【0012】なお、上記の水素プラズマダウンフロー処理により、基板にダメージを与えないで、短時間で自然酸化膜が除去されるが、自然酸化膜が除去された後の基板の表面に、自然酸化膜の除去に伴って生じる生成物が残存する場合がある。この生成物は放置により自然に消滅するが、放置による基板の表面の酸化を防止するため或いはスルーブットを維持するため、基板を加熱した

り、水洗したりして、この生成物を短時間に除去することが好ましい。

【0013】その加熱は酸化性のないガス雰囲気で行い、その水洗は、溶存酸素量が少なく方が好ましい。

【0014】

【実施例】次に、図面を参照しながら本発明の実施例について説明する。

(1) 本発明の実施例の自然酸化膜の除去装置

図1は、本発明の実施例に係る水素プラズマダウンフロー処理装置の構成について説明する側面図である。この装置は、半導体装置の製造に使用される。

【0015】図中符号1は、内径約9mmの円筒状の細長い石英管からなるチャンバ、2は、水素+水蒸気混合ガス（水素含有ガス）をチャンバ1内に導入する第1のガス導入口である。水蒸気を添加するのは、プラズマ化されたガス中の特に水素ラジカル（ H^* ）がチャンバ1内を移動する途中で互いに結合して水素分子（ H_2 ）に戻るのを防止し、水素ラジカルのまま処理部7まで移動させるためである。3は、チャンバ1内を排気して減圧し、かつ不要なガスを排出するための排気口で、その端部には図示しない排気装置が接続されている。

【0016】4は、第1のガス導入口2の近くに設けられ、水素+水蒸気の混合ガスをプラズマ化するためのプラズマ発生部で、導波管5により導かれた周波数2.45GHz、マイクロ波により水素+水蒸気の混合ガスをプラズマ化する。6は、フッ化窒素（ NF_3 ）ガス又は NF_3 含有ガスをチャンバ1内に導入する第2のガス導入口（ガス導入部）で、プラズマ発生部4により生じたプラズマ領域の外にあって、本実施例の場合にはプラズマ発生部4により発生したプラズマ領域から約200mm（L1）の下流に設けられている。これにより上流から流れてきた水素ラジカルを含む活性化ガスに NF_3 ガスを添加することになる。

【0017】7は、被処理物を処理する処理部で、被処理物である自然酸化膜10が表面に形成されているシリコン基板9が置かれる。また、処理部7は第2のガス導入口6から約800mm（L2）下流に設けられている。第2のガス導入口6から処理部7までは、水素ラジカルと NF_3 ガスとが十分に反応して活性化し、かつ活性状態を維持できるような距離が必要とされる。

【0018】以上のように、本実施例の装置によれば、ドライ処理を行う装置であるため、多くの他の製造装置、例えばCVD装置、スパッタ装置等との接続が容易となり、一連の工程の自動化が容易である。なお、プラズマ発生部4に供給する水蒸気の代わりに、少なくとも1原子以上の酸素原子を含む分子を導入してもよい。

【0019】また、チャンバ1は、石英管に限らず、酸化珪素を一部に含む管状の構造であればよい。

(2) 本発明の実施例に係る自然酸化膜の除去方法

(i) 自然酸化膜の除去及び水素終端処理

図2(a)、(b)は本発明の実施例に係る水素プラズマダウンフロー処理によりシリコン基板9の上の自然酸化膜を除去し、更に水素終端処理をする方法について説明する断面図である。

【0020】図2(a)は、厚さ13Åの自然酸化膜（被処理物）10が形成されているシリコン基板9を示す。このとき、特に、従来例との比較のため、シリコン基板9の面方位は（111）面を用いている。まず、この状態のシリコン基板9を図1に示す処理装置の処理部7に置く。その後、排気口3からチャンバ1内を排気する。

【0021】続いて、排気口3を通してチャンバ1内を排気しつつ、流量80cc/分の水素ガスを第1のガス導入口2からチャンバ1内に導入する。次に、周波数2.45GHzであって20W程度のマイクロ波を導波管5からプラズマ発生部4に導く。これにより、プラズマ発生部4においてガスが放電して水素イオン、電子及び水素ラジカルが発生する。このとき、プラズマ状態のガスはプラズマ発生部4の近傍に局在して存在し、これより下流には水素イオン、電子及び水素ラジカルのうちの水素ラジカルを含む活性化ガスがガスの流れに従って移動する。

【0022】続いて、プラズマ領域の下流側にある第2のガス導入口6を通して NF_3 ガスを90cc/分の流量でチャンバ1内に導入して活性化ガスに添加する。この後に、第1のガス導入口2を通して流量20cc/分の水蒸気を供給し、水素プラズマに H_2O を添加する。このとき、チャンバ1内の圧力が約3Torrになるように調整する。

【0023】 H_2O が添加されない場合には、その活性化ガス中には水素イオンや水素ラジカルが再結合することにより生成した水素分子が含まれる可能性が大きい、水蒸気存在により水素ラジカルの減少はかなり抑えられることが確かめられた。また、活性化ガス（反応ガス）と NF_3 ガスは処理部7に到達する間に何らかの反応が生じる。

【0024】この状態を15分間保持すると、図2(b)に示すように、シリコン基板9上の自然酸化膜10が除去されるとともに、シリコン基板9の表面のシリコンの未結合手に水素が結合して水素終端処理が行われる。なお、自然酸化膜10の有無は、シリコン基板9の表面が親水性のままか、疎水性になっているかにより判断した。親水性のままだと自然酸化膜10は残っており、一方、疎水性になっていれば、自然酸化膜10は除去されていると判断する。

【0025】ついで、水蒸気、 NF_3 の順序でチャンバ1内への供給を停止した後に、マイクロ波の印加を止めて水素のプラズマ化を停止し、ついで水素ガスの導入を止める。その後、次の工程を行うため、シリコン基板9を取り出すか、或いは接続された処理装置に搬送する。以上のように、本発明の実施例の半導体装置の製造方法

によれば、水素と水蒸気の混合ガスの活性化ガスに NF_3 ガスを添加し、このガスによりシリコン基板9上の自然酸化膜10を除去している。これにより、従来例と比較して、シリコン基板9上の自然酸化膜10を除去するための処理時間が15分以下と分オーダに短縮される。

【0026】また、プラズマ発生部4の下流、かつプラズマ状態のガスが存在する領域より下流で、活性化ガスに NF_3 含有ガスを添加し、 NF_3 含有ガスが添加された活性化ガスに被処理物10を曝して処理している。従って、ラジカル粒子による化学反応が支配的になり、従来と異なり、被処理物10を処理する反応ガスに高エネルギー粒子が含まれず、シリコン基板9にダメージを与えない。

【0027】更に、フッ素ラジカルを含まない雰囲気でのドライ処理であるので、ウェット処理と異なり、フッ素が残留することも防止され、また、シリコン基板9の表面のシリコンの未結合手に水素を結合させる水素終端処理が行われることにより、処理後の被処理面が化学的に安定になる。ところで、チャンバ1内へのガスの導入、停止の順序については、上記したような手順を踏むことが好ましい。

【0028】即ち、シリコン基板9の表面の自然酸化膜10を除去しようとする際には、水素ガスをプラズマ発生部4に導入した後に、プラズマ発生部4の放電を開始し、ついで、プラズマ発生領域の下流側に NF_3 ガスを導入した後に、水蒸気をプラズマ発生部4に導入する。水蒸気を最初に導入すると、上記したような利点が充分に発揮されない。

【0029】これに対して、自然酸化膜10の除去を終了した場合には、その反対に、水蒸気の供給を停止した後に NF_3 ガスの導入を止め、ついで、プラズマ発生部4の放電を止めてから水素ガスを停止する。水蒸気の停止を NF_3 ガス、水素ガスの停止よりも早めにすれば、自然酸化膜10が除去されたシリコン基板9の表面には水蒸気による酸化膜が成長するおそれなくなる。

【0030】なお、プラズマ発生部4に導入する水蒸気の代わりに酸素を1原子以上含む分子を導入してもよい。酸素を導入すれば、プラズマ発生部4の下流側では水素と酸素が結合して H_2O が存在する。これらの場合にも、酸素を1原子以上含む分子を他のガスより遅くチャンバ1内に導入する一方、水素ダウンフロー処理後には酸素を1原子以上含む分子の供給を他のガスよりも早めに停止して、シリコン基板9の表面の酸化を未然に防止する。

【0031】(ii) 比較例(従来例)

図3(a)、(b)は従来例に係る水素プラズマダウンフロー処理方法について説明する断面図である。上記本発明の実施例と異なるところは、第2のガス導入口6から NF_3 ガスが添加されず、水素ラジカルのみにより、図3(a)に示すようなシリコン基板9上の自然酸化膜10が

処理されることである。

【0032】 NF_3 ガスを添加しないこと以外は、前記本実施例と同様な条件及び方法で処理される。この場合、プラズマ発生部4から発生したプラズマ状態のガスの下流には、水素イオン、電子及び水素ラジカルのうち、水素ラジカルを多く含む活性化ガスがガスの流れに従って流れる。活性化ガスは処理部7に到達し、自然酸化膜10に作用する。しかし、この状態を60分間以上保持しても、図3(b)に示すように、シリコン基板9上の自然酸化膜10aは完全に除去されずに残った。

【0033】なお、 NF_3 ガスをプラズマ発生部4から導入したところ、前記実施例に示すような作用は得られなかった。

(iii) 調査実験

上記本発明の実施例と従来例との差異は何に起因しているかを調べるため、水素プラズマダウンフロー処理方法における処理部7での水素原子の量を調査し、比較した。

【0034】図4に実験装置の側面図を示す。実験装置は図1とほぼ同様な構成を有しているが、処理部7にESR (electron spin resonance) による測定装置11を設置していることが異なっている。この測定装置11で処理部7での水素原子の量を測定した。図中、図1と同じ符号で示すものは図1と同じものを示す。また、上記本発明の実施例及び前記比較例で説明したのと同様な条件及び方法でチャンバ1に各ガスを流した。

【0035】実験結果を、図5(a)、(b)に示す。図5(a)は本発明の実施例に係る NF_3 ガスが添加された場合、図5(b)は NF_3 ガスが添加されない場合を示す。ともに横軸は磁場の強さ(ガウス)を表し、縦軸は任意単位を表す。特性曲線の上下のピークの差が水素原子の量に近似的に比例する。これらによれば、本発明の実施例の方が比較例よりも処理部7での水素原子の量が多くなっていることがわかる。これは、本発明の実施例の場合、水素ラジカルが NF_3 ガスと反応し、その過程は明確ではないが、水素ラジカルをより多くする反応をともなったためと考えられる。本発明の実施例の場合、その反応により自然酸化膜10の除去反応が促進された。

【0036】以上のように、本発明の実施例の処理方法によれば、水素に水蒸気又は酸素を加えてプラズマ化し、これを下流のシリコン基板9に導くことにより水素ラジカルの状態をより長い間維持するとともに、さらに、水素ラジカルに NF_3 ガスを添加することにより反応性が高められることが確認された。

(3) 本発明の実施例に係る自然酸化膜除去後の基板の処理方法

ところで、上記した実施例にかかる水素プラズマダウンフロー処理により、シリコン基板9にダメージを与えずに短時間で自然酸化膜10を除去できるようになったが、自然酸化膜除去後のシリコン基板9の表面に反応生

成物が存在する場合がある。その反応生成物は、水素、フッ素等の化合物と考えられる。

【0037】その生成物は、約12時間程度放置しておくことにより自然に消滅するが、その間に保管環境と反応生成物の作用によってシリコン基板9表面が再酸化することも考えられ、しかも、スループットを向上させる必要上から、その反応生成物を短時間に除去することが好ましい。その反応生成物の除去方法としては、例えば以下の(A)、(B)に示す2つの方法がある。

【0038】(A) 加熱による方法

図6は、シリコン基板9の表面の反応生成物を除去する装置の一例を示す構成図である。この装置は、チャンバ1の処理部7の内部又はその外周に加熱手段12を設けた以外の構成は図1と同じであるので、その説明は省略する。加熱手段12には、赤外線ランプや高抵抗線を備えたヒータ、或いはウェハステージにより加熱する方法などがある。

【0039】次に、その装置を用いて、上記(2)

(i)に示す方法により水素プラズマダウンフロー処理されたシリコン基板9の後処理方法について説明する。まず、上記(2)(i)に示す処理と同様な水素プラズマダウンフロー処理によってシリコン基板9表面の自然酸化膜10を除去する。この後に、水蒸気を停止し、ついで NF_3 ガスの導入を止め、プラズマ発生部4の放電を止めた後に、水素ガスを停止せずに100cc/min程度の流量でチャンバ1内に導入し続けるとともに、チャンバ1内の圧力を1Torrに保持する。そして、加熱手段12によりシリコン基板9の温度を100℃程度に上げ、この状態を3分間程度保持する。加熱手段12が赤外線ランプである場合には瞬時に100℃まで加熱できるが、高抵抗線のヒータの場合には加熱温度を100℃に上昇させる時間は約30秒程度である。

【0040】このような加熱処理によれば、シリコン基板9の表面の堆積物は消滅した。図7(a)、(b)は、シリコン基板9の表面の反応生成物の存在と、加熱手段12による加熱処理後のシリコン基板9表面の状態を観察した結果を示す特性図である。表面状態の分析は、FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy) 法(ATR (Attenuated Total Reflection) 法)によって行われた。

【0041】加熱処理前のシリコン基板9の表面には、図7(a)に示すように3200~3600 cm^{-1} の波数の範囲で赤外線吸収強度のピークがあり、反応生成物の存在が観察された。これに対して、温度100℃、3分程度の基板の加熱処理を行ったところ、図7(b)に示すように、そのピークが消失してシリコン基板9上の反応生成物が除去されたことがわかる。

【0042】これにより短時間で反応生成物が除去されるので、水素ダウンフロー処理後のスループットが向上するとともに、基板表面が再酸化するおそれがない

る。ここで、水素プラズマダウンフロー処理されたシリコン基板9を加熱した後の表面をFT-IR法(ATR法)により観察したところ、図8(a)のような分析結果が得られた。

【0043】図8(a)に示す波数・赤外線吸収強度の特性によれば、2050~2150 cm^{-1} の範囲で赤外線吸収強度に3つのピークがあることが分かった。ピークは左側から順に SiH_3 、 SiH_2 、 SiH を示している。3つのピークが存在する理由は、試料のシリコン基板9の表面に原子層単位の凹凸が生じているからである。これにより、加熱処理後のシリコン基板9表面のシリコンの未結合手が水素と結合していることが明らかになった。しかも、その分析結果によれば、バックボンドに酸素が結合したシリコンの存在を示す波数2250 cm^{-1} での赤外線吸収強度のピークがみられず、酸化膜が存在していないことがわかる。

【0044】以上の説明では、加熱処理を行うときに、プラズマ発生部4からチャンバ1内に水素ガスを導入してシリコン基板9を水素雰囲気に置くようにしているが、シリコン基板9を覆うガスは水素に限るものではなく、シリコン基板9の表面に悪影響を与えない窒素、アルゴン等の酸化性のないガスであればよい。その他に、チャンバ1内を高真空状態にしてもよい。

【0045】(B) 水洗による方法

シリコン基板9に付着した反応生成物は水洗によっても除去でき、以下にその詳細を説明する。まず、上記

(2)(i)で説明したように、水素プラズマダウンフロー処理によりシリコン基板9上の自然酸化膜10を除去し、ついで、水蒸気と NF_3 の順にガスの供給を停止し、プラズマ発生部4の放電を止めた後に、水素ガスの供給を止める。

【0046】次に、シリコン基板9をチャンバ1から取り出した後に、図9に示すように、純水を貯えた水洗槽13の中でシリコン基板9を30分以内、例えば2分で水洗する。その純水の溶存酸素量は例えば80ppb以下であり、これによれば、純水によってシリコン基板9の表面が酸化されおそれが大幅に低減する。その純水中の溶存酸素量が少ないほど酸化速度は遅くなるので、水洗時にはその量は少ないのが好ましい。一般に、溶存酸素の低減処理がなされていない純水の溶存酸素量は約1ppmである。なお、純水の溶存酸素量の要求値は、1MのDRAMでは50~100ppbであり、4MのDRAMでは20~50ppbである。

【0047】以上のような水洗処理を終えたシリコン基板9の表面をATR赤外線分光法により観察したところ、図7(a)、(b)に示すと同様に、ピークで示される水洗前の反応生成物が消滅した。溶存酸素量の少ない純水による水洗を2分程度行えば、反応生成物が除去されるので、シリコン基板9を次の工程に移すまでの時間が短縮され、スループットが向上するとともに、再酸化の危

陰もない。

【0048】ここで、水素プラズマダウンフロー処理された複数枚のシリコン基板9を水洗した後の表面をFT-IR法(ATR法)により観察したところ、図8(b)のような分析結果が得られた。図8(b)に示す波数・赤外線吸光強度の特性によれば、 $2050 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で赤外線吸光強度にSiHを示す1つのピークがあることが分かった。なお、図8(a)と異なってピークが1つだけ存在する理由は、試料のシリコン基板9の表面に原子層単位の凹凸が存在しないからである。

【0049】これにより、加熱後のシリコン基板9表面のシリコンの未結合手が水素と結合していることが明らかになった。その特性図においては、波数 2250 cm^{-1} での赤外線吸収強度のピークが殆どみられず、酸化膜が殆ど存在していないことがわかる。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の半導体装置の製造装置及び本発明の半導体装置の製造方法においては、水素含有ガス、例えば水素+水蒸気、又は水素+酸素の混合ガスの活性化ガスにフッ化窒素(NF_3)含有ガスを添加し、このガスに基板上の被処理物を曝して処理している。これにより、例えばシリコン基板上の自然酸化膜を除去するための処理時間が短縮されることが実験により確かめられた。

【0051】また、該プラズマ発生領域のガス下流であってプラズマ状態のガスが存在しない領域で、活性化ガスに NF_3 含有ガスを添加して被処理物を処理している。これにより、反応ガスに高エネルギー粒子が含まれず、基板にダメージを与えない。更に、フッ素ラジカルを含まないドライ処理であるので、ウエット処理と異なり、フッ素の残留が防止され、また、水素終端処理が行われる。これにより、処理後の被処理面が化学的に安定になる。しかも、ドライ処理であるため、ウエット処理と異なり、多くの他の製造装置、例えばCVD装置、スパッタ装置等との接続が容易となり、一連の工程の自動化が容易になる。

【0052】また、水素+水蒸気、又は水素+酸素の混合ガスを用いた水素プラズマダウンフロー処理後に、最初に水蒸気、酸素を停止しているので、取り出す直前の基板表面には酸化性ガスが存在せず、水素プラズマダウ

ンフロー処理済の基板の表面が再酸化するのを防止できる。なお、自然酸化膜が除去された後の基板の表面に反応生成物が堆積した場合には、上記の処理の後、基板を加熱したり、溶存酸素量の小さな純水により水洗することにより、該反応生成物を短時間に除去することができる。これにより、基板の表面を清浄にし、スループットを良くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の半導体装置の製造装置の構成図である。

【図2】本発明の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図である。

【図3】比較例の半導体装置の製造方法について説明する断面図である。

【図4】本発明の実施例に係る実験装置の構成図である。

【図5】本発明の実施例に係る調査結果について説明するESRスペクトル特性図である。

【図6】本発明の実施例の半導体装置の製造装置の構成図である。

【図7】本発明の実施例に係る調査結果について説明するFT-IR特性図(その1)である。

【図8】本発明の実施例に係る調査結果について説明するFT-IR特性図(その2)である。

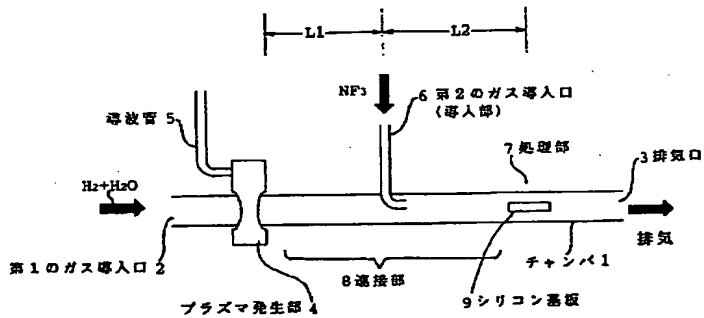
【図9】本発明の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図である。

【符号の説明】

- 1 チャンバ、
- 2 第1のガス導入口、
- 3 排気口、
- 4 プラズマ発生部、
- 5 導波管、
- 6 第2のガス導入口(ガス導入部)、
- 7 処理部、
- 8 接続部、
- 9 シリコン基板(基板)、
- 10, 10a 自然酸化膜(被処理物)、
- 11 ESR測定装置、
- 12 加熱手段、
- 13 水洗槽。

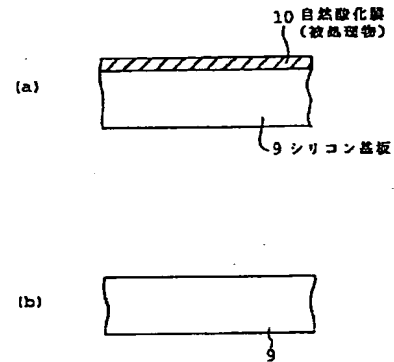
【図1】

本発明の実施例の半導体装置の製造装置の構成図



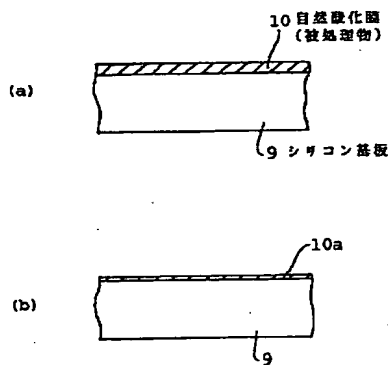
【図2】

本発明の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図



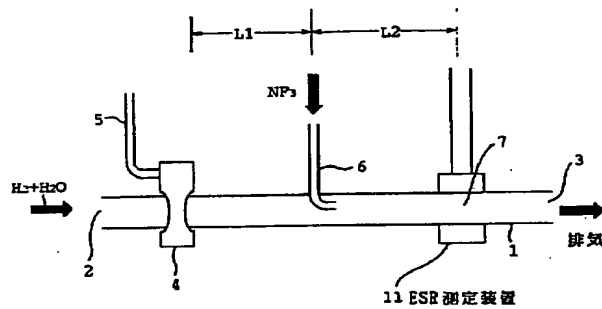
【図3】

比較例の半導体装置の製造方法について説明する断面図



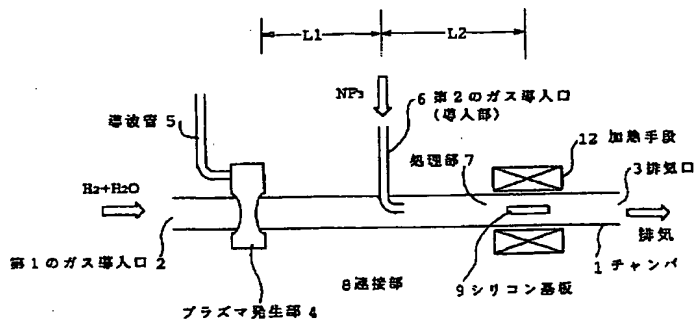
【図4】

本発明の実施例に係る実験装置の構成図



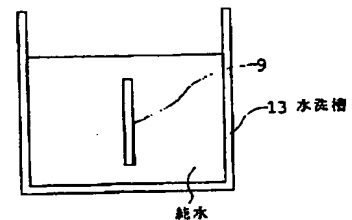
【図6】

本発明の実施例の半導体装置の製造装置の構成図



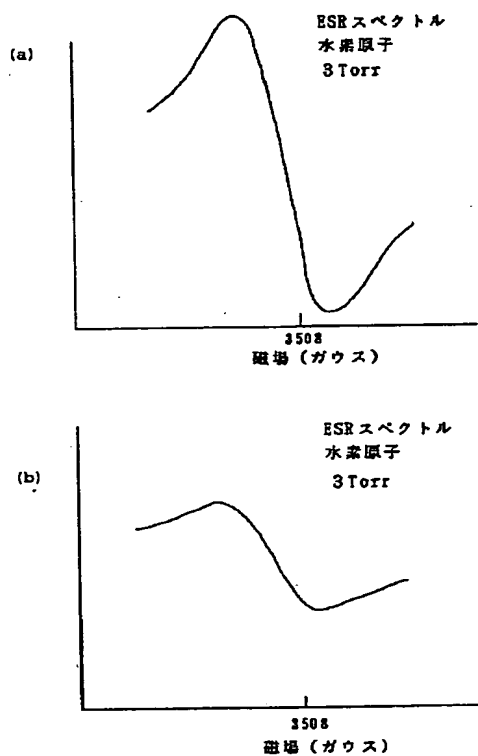
【図9】

本発明の実施例の半導体装置の製造方法について説明する断面図



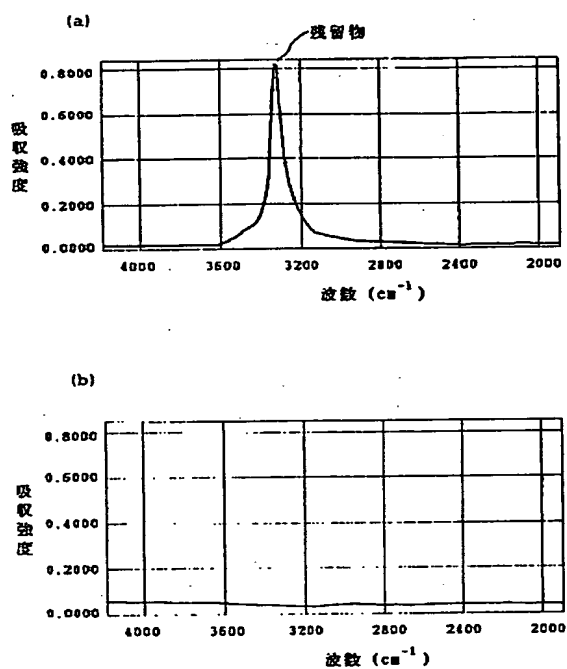
【図5】

本発明の実施例に係る調査結果について
説明するESRスペクトル特性図



【図7】

本発明の実施例に係る調査結果
について説明するFT-IR特性図
(その1)



【図8】

本発明の実施例に係る調査結果
について説明するFT-IR特性図
(その2)

